

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2005 JPO on STN
 ACCESSION NUMBER: 1994-211729 JAPIO
 TITLE: PRODUCTION OF FLOURENONE
 INVENTOR: HASHIMOTO KEIJI; YAMADA MITSUAKI; OKIMI KATSUHIDE;
 YUTSU SATOSHI; SUDA YASUHIRO
 PATENT ASSIGNEE(S): OSAKA CITY
 OSAKA GAS CO LTD
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 06211729	A	19940802	Heisei	C07C049-737

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:	JP 1993-8038	19930121
ORIGINAL:	JP05008038	Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.:	JP 1993-8038	19930121
SOURCE:	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1994	

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN:	C07C049-737
SECONDARY:	C07C045-36
ADDITIONAL:	C07B061-00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a raw material for agrochemical chemical, medicine, etc., in high Yield by oxidizing a flourene raw material recovered from coal tar, etc., with an O₂-containing gas in the presence of a quaternary ammonium salt and an aqueous solution of an alkali.

CONSTITUTION: Flourene is oxidized in a liquid phase to give flourenone. In the oxidation, flourene is dissolved in a basic organic solvent such

as

quinoline or pyridine or a neutral organic solvent such as toluene or ethylbenzene. Flourene is oxidized with an O₂-containing gas in the presence of a quaternary ammonium salt of the formula [R₁CH_nCH_{n+1}O₂]₂ to

is

C_nH_{2n+2}O₂ ((n) is <=18 to >=4; R₁ is

R₁CH_nCH_{n+1}O₂

are CH₃CH₂O₂, C₂H₅CH₂O₂, C₃H₇CH₂O₂, C₄H₉CH₂O₂; X is halogen or OH]) and an aqueous solution of

an

alkali to give flourenone. Trimethyl-n-butylammonium bromide, trimethyl-n-butylammonium chloride, trimethyl-n-butylammonium hydroxide, etc., may be

cited as the quaternary ammonium salt of the formula. Preferably the quaternary ammonium salt is dividedly added at time intervals.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211729

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. ⁶ C 07 C 49/737 45/36 // C 07 B 61/00	識別記号 7188-4H 7188-4H 3 0 0	府内整理番号 F I	技術表示箇所
---	-------------------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-8038	(71)出願人 大阪市 大阪府大阪市北区中之島1-3-20
(22)出願日 平成5年(1993)1月21日	(71)出願人 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
	(72)発明者 橋本 圭司 大阪府豊中市新千里南町3丁目6番地
	(72)発明者 山田 光昭 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
	(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

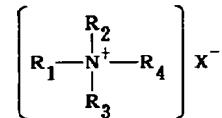
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオレノンの製造方法

(57)【要約】

【構成】 一般式1:

【化1】



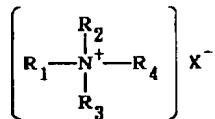
で表される4級アンモニウム塩〔一般式1中、R₁はC_nH_{2n+1} (但し、4≤n≤18) であり、且つ、R₂、R₃及びR₄はそれぞれC₂H₅、C₃H₇、C₄H₉又はC₅H₁₁であり (但し、R₂、R₃、R₄が相互に同じである必要は無い) 、且つ、Xはハロゲン原子又はOHである〕及びアルカリ水溶液の存在下、分子状酸素含有ガスを用いてフルオレンを液相酸化する。

【効果】 フルオレノンを高収率で製造できる。得られるフルオレノンからは再結晶乃至精密蒸留によって、高純度の精製フルオレノンを経済的に回収できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオレンを液相酸化してフルオレノンを製造するにあたり、フルオレンを塩基性有機溶媒若しくは中性有機溶媒に溶かし、一般式1：

【化1】



で表される4級アンモニウム塩〔一般式1中、 R_1 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (但し、 $4 \leq n \leq 18$) であり、且つ、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 であり (但し、 R_2 、 R_3 及び R_4 が相互に同じである必要は無い)、且つ、 X はハロゲン原子又は OH である〕及びアルカリ水溶液の存在下で分子状酸素含有ガスを用いて酸化することを特徴とするフルオレノンの製造方法。

【請求項2】 4級アンモニウム塩を時間的間隔を置いて分割投入する請求項1記載のフルオレノンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフルオレンを分子状酸素含有ガスにより液相酸化してフルオレノンを製造する方法に係り、例えばコールタール等から回収されるフルオレン原料から高収率でフルオレノンを製造できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フルオレノンは、農薬、医薬、機能性高分子、染料、顔料、感光剤等の原料として有用な物質である。そして、フルオレンを酸化することによってフルオレノンを製造できることが知られている。一方、フルオレンは主にコールタール中にかなりの量が含まれており、コールタールからフルオレンを分離して有効利用することは、工業的にも、資源の有効利用の点からも価値がある。すなわち、フルオレンからのフルオレノンの工業的な製造技術は、フルオレンの有効利用のためにも重要である。

【0003】 従来より知られているフルオレンからフルオレノンを製造する方法として、触媒としてジメチルスルホオキシドを用いてフルオレンを液相空気酸化する方法がある (米国特許3,875,237明細書)。しかし、実際のところ、この方法には、重質分が生成しやすくてフルオレノンを高収率で得ることが容易でない、ジメチルスルホオキシドは高沸点溶媒であって反応液からの分離が困難である等の問題点があるため経済的な工業的製造方法とは言えない。

【0004】 また、触媒としてクロムイオン及び/又はコバルトイオン供与体を用い、溶媒として N, N -ジア

ルキル低級飽和脂肪酸アミドを用いてフルオレンを酸化する方法がある (特開昭56-32430号公報)。しかし、この方法にも、転化率が低く押さえられるため高純度の精製フルオレノンを高収率で得ることが容易でない、クロムイオン及び/又はコバルトイオン供与体を用いるため排水管理上高度な処理を必要とする等の問題点があるため経済的な工業的製造方法とは言えない。

【0005】 さらに、触媒としてトリトンB (トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイド) 及び NaOH 水溶液を用い、溶媒として α -メチルナフタリン、キノリン等を用いてフルオレンを触媒的に酸化する製造方法がある (特開昭53-98948号公報)。しかし、この方法も、触媒の活性が低く反応に長時間を要するため経済的な工業的製造方法とは言えない (後出の比較例1)。

【0006】 さらにまた、相間移動触媒の存在下で、フルオレンを自動酸化する方法も報告されている [テトラヘドロンレターズ (Tetrahedron Letters) No.24 p2117 ~ 2118, 1977]。しかし、この文献内に具体的に記載されている例、即ち、相間移動触媒としてジエチルジヘキサデシルアンモニウムクロライドを用いてフルオレンを酸化する方法においては、純酸素を用いても、フルオレノン以外の副生物が9%生成しており、また、この文献内に示されているテトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド ($\text{Et}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$) も、本発明者が試験を行った範囲では、反応時間的に触媒として十分満足の行くものではなかった (後出の比較例2)。

【0007】 すなわち、上記公知技術は何れも反応系又は触媒の成分が異なるため、以下に詳細に説明する本発明とは別のものである。そして、フルオレンを分子状酸素含有ガスにより液相酸化して高純度のフルオレノンを高収率で製造できる工業的に経済的な製造方法を確立するという点からすると、必ずしも十分満足の行くものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、工業的に経済的なフルオレノンの製造方法を提供することにある。すなわち、酸化反応において、重質分等の副生物の生成がなく高い転化率でフルオレンからフルオレノンを生成させること及び系内 (反応液) から分離しやすい安価な触媒を用いることを満足するフルオレノンの製造方法を提供することにある。さらに、工業的に経済的な精製方法によって、具体的には、安価な溶媒を用いた再結晶、精密蒸留等によって高純度の精製フルオレノンを高収率で回収するためのフルオレノン (粗フルオレン) を製造する方法を提供することにある。

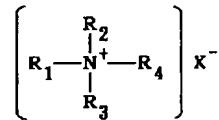
【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フルオレンを分子状酸素含有ガスにより液相酸化してフルオレノンを製造するにあたり、フルオレンを塩基性有機溶媒若しく

は中性有機溶媒に溶かし、一般式1：

【0010】

【化2】



【0011】で表される4級アンモニウム塩【一般式1中、 R_1 は $C_n H_{2n+1}$ (但し、 $4 \leq n \leq 18$) であり、且つ、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 又は C_4H_9 であり (但し、 R_2 、 R_3 及び R_4 が相互に同じである必要は無い)、且つ、 X はハロゲン原子又は OH である】及びアルカリ水溶液の存在下で酸化するフルオレノンの製造方法にある。

【0012】本発明において原料として用いるフルオレンについては特に限定はない。ただし、高純度のものを用いるのが好ましく、コールタール又は脱アルキル法ベンゼン製造プロセスより副生する残油から得られるものを原料として用いる場合、不純物としてアセナフテン、ジベンゾフラン等を含有するものであっても問題はないが、フルオレン含有量が70重量%以上のもの、好ましくは85重量%以上のものとして用いるのがよい。

【0013】本発明において用いる4級アンモニウム塩は、前記一般式1で表わされる化合物であり、例えば、(a) トリメチルn-ブチルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-ベンタシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-ヘキシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-オクチルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-デシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-ドデシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-テトラデシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-ヘキサデシルアンモニウムプロマイド、トリメチルn-オクタデシルアンモニウムプロマイド等の4級アンモニウムプロマイド、(b) トリメチルn-ブチルアンモニウムクロライド、トリメチルn-ベンタシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-ヘキシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルn-デシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-ドデシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-テトラデシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、トリメチルn-オクタデシルアンモニウムクロライド、テトラブチルエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウムクロライド、(c) トリメチルn-ブチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-ベンタシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-ヘキシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメ

チルn-オクチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-デシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-ドデシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-テトラデシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-ヘキサデシルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルn-オクタデシルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド等の4級アンモニウムハイドロオキサイド等をあげることができる。

【0014】4級アンモニウム塩は、フルオレンの酸化反応の触媒として作用するものであり、その使用量は、原料として用いるフルオレン1mol当り0.1~100g、好ましくは1~200gとするのがよい。4級アンモニウム塩の使用形態については特に限定はなく、例えば、取扱上必要であれば水溶液又はアルコール溶液の形で使用してもよい。

【0015】また、4級アンモニウム塩とともにアルカリ水溶液を用い、4級アンモニウム塩とアルカリ水溶液との存在下でフルオレンを酸化する必要がある。本発明において用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液をあげることができる。そして、高濃度の水溶液、具体的には30wt%以上の水溶液として用いるのがよい。アルカリ水溶液の使用量は、原料として使用するフルオレン1mol当りアルカリとして0.1~10当量、好ましくは0.2~2当量とするのがよい。また、4級アンモニウム塩とアルカリ水溶液とをあらかじめ激しく攪拌した後に、静置分離することによって得られる上層を調製触媒として用いてもよい。

【0016】さらに、4級アンモニウム塩を又は4級アンモニウム塩とアルカリ水溶液とを若しくは前記調製触媒を時間的間隔を置いて少量ずつ分割投入してもよい。この方法によれば、反応温度を精密に制御しやすくなり、結果として、4級アンモニウム塩の使用量を減らすことができる。

【0017】本発明において用いることができる塩基性有機溶媒及び中性有機溶媒としては、いずれも、特に限定されるものではないが、例えば、塩基性有機溶媒としては、キノリン、ビリジン等をあげることができ、中性有機溶媒としては、トルエン、エチルベンゼン等をあげることができる。そして、工業的に実施する場合には、工業的に供給されるトルエンが好ましい。塩基性有機溶媒乃至中性有機溶媒の使用量は、原料として使用するフルオレン1mol当り150~5000cc、好ましくは450~1800ccとするのがよい。

【0018】分子状酸素含有ガスによるフルオレンの液相酸化は、例えば、フルオレン、4級アンモニウム塩、塩基性有機溶媒乃至中性有機溶媒等を含有する反応系に

分子状酸素含有ガスを流通させてフルオレンと接触させることによって行うことができる。この場合、分子状酸素含有ガスの流量は、触媒濃度、反応温度等によって異なるが、通常、原料として用いるフルオレン 1 mmol 当り酸素換算で 50 ~ 3000 Nl / min、好ましくは 100 ~ 1500 Nl / min とするのがよい。また、フルオレン、4級アンモニウム塩、塩基性有機溶媒乃至中性有機溶媒等とともに、分子状酸素含有ガスを回分式のオートクレーブに張り込んで反応させることもできる。なお、本発明で用いる分子状酸素含有ガスは、酸素分子を含有するガスであれば特に限定されるものではなく、例えば、空気及び酸素ガス並びにこれらとアルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスとの混合ガスをあげることができる。

【0019】分子状酸素含有ガスによるフルオレンの液相酸化の反応温度は 25 ~ 100 °C、好ましくは 30 ~ 60 °C とするのがよい。反応圧力は特に限定されるものではなく常圧でも十分である。

【0020】フルオレンの液相酸化によって得られるフルオレノンを含有する反応液を、必要に応じて、酸洗浄又は水洗浄した後、用いた塩基性有機溶媒乃至中性有機溶媒を蒸発させる等して除去することによってフルオレノンを高収率で回収することができる。そして、得られたフルオレノン（粗フルオレノン）を、更に、アルコール、ケトン、エーテル類等を用いて再結晶させるか又は精密蒸留を行うかすることによって、高純度の精製フルオレノンを経済的に回収することができる。このとき、触媒として用いた4級アンモニウム塩は、酸洗浄又は水洗浄によって水相側に、また、再結晶によっては再結晶溶媒中に除去される。なお、触媒として用いた4級アンモニウム塩は、一般的の固体酸、イオン交換樹脂等を用いて吸着分離されることによっても除去することができる。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、工業的に経済的な方法によってフルオレンを無駄にすることなく高収率で且つ効率的に短時間でフルオレノンを製造できる。また、本発明によって製造したフルオレノンを再結晶乃至精密蒸留することによって、高純度の精製フルオレノンを経済的に得ることができる。

【0022】

【実施例】

【実施例1】攪拌器、分子状酸素含有ガス（空気）吹込管、廃ガス管（冷却器付）を備えた容器内で、純度 9.5 重量% のフルオレン 16.62 g (0.0985 mmol) をトルエン 300 ml に溶かし、得られた溶液にトリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド 0.87 g (2.50 mmol) 及び 50 重量% の苛性ソーダ水溶液 10 g を加えた後、温度 25 ~ 40 °C の条件下に 200 ml / min で空気を吹き込みながら 4 時間激

しく攪拌した。得られた反応液を、約 10% の塩酸 100 ml で洗浄し、更に、pH = 7 になるまで水洗を繰り返した後、トルエンを蒸発させた。得られた反応物（粗フルオレノン）中のフルオレン含有量は 0 重量% であり、フルオレノン純度は 98.5 重量% であった（転化率 100%、選択率 98.7%、粗フルオレノン収率 98.7%）。次いで、メタノール 30 ml を用いて再結晶を行い、固体分を乾燥させた。得られた固体分（精製フルオレノン）の重量は 15.4 g であり、純度は 99.2 重量% であった（精製フルオレノン収率 86.1%）。

【0023】但し、転化率、選択率と各収率は以下の計算式で求めた値である。

【0024】転化率 (%) = (消費したフルオレンのモル数) ÷ (原料中のフルオレンのモル数) × 100

選択率 (%) = (生成したフルオレノンのモル数) ÷ (消費したフルオレンのモル数) × 100

粗フルオレノン収率 (%) = (生成したフルオレノンのモル数) ÷ (原料中のフルオレンのモル数) × 100

精製フルオレノン収率 (%) = (再結晶後のフルオレノンのモル数) ÷ (原料中のフルオレンのモル数) × 100

【実施例2】実施例1と同様の方法によって以下に示す反応条件で行った。

【0025】反応条件

原料フルオレン 16.62 g (純度 9.5 重量%)

4級アンモニウム塩 50 重量% テトラブチルアンモニウムプロマイド水溶液 0.87 g (1.3 mmol)

50 重量% 苛性ソーダ水溶液 10 g
溶媒 トルエン 300 ml

反応時間 4 h
反応温度 25 ~ 40 °C

空気量 200 ml / min
再結晶溶媒 メタノール 30 ml

反応結果
粗フルオレノン純度 98.3 重量%

転化率 100%

選択率 98.7%
粗フルオレノン収率 98.7%

精製フルオレノン純度 98.9%
精製フルオレノン重量 15.9 g

精製フルオレノン収率 88.7%
【実施例3】実施例1と同様の方法によって以下に示す反応条件で行った。

【0026】反応条件

原料フルオレン 166.2 g (純度 9.4 重量%)

4級アンモニウム塩 50 重量% トリメチル

n-オクチルアンモニウムクロライド水溶液 5. 22
g (12. 6 mmol)

50重量%苛性ソーダ水溶液 50 g
溶媒 トルエン 1660 ml

1

反応時間

4 h

反応温度

25~50°C

空気量

2500 ml/min

再結晶溶媒

メタノール 330 ml

1

反応結果

粗フルオレノン純度 95. 0重量%

転化率 100%

選択率 98. 2%

粗フルオレノン収率 98. 2%

精製フルオレノン純度 98. 6%

精製フルオレノン重量 141. 7 g

精製フルオレノン収率 81. 9%

〔実施例4〕実施例1と同様の方法によって以下に示す

反応条件で行った。

【0027】反応条件

原料フルオレン 16. 62 g (純度9

8. 5重量%)

4級アンモニウム塩 エチルジメチルヘキサ

デシルアンモニウムプロマイド 0. 95 g (2. 50
mmol)

50重量%苛性ソーダ水溶液 10 g

溶媒 トルエン 300 ml

反応時間

4 h

反応温度

25~40°C

空気量

300 ml/min

再結晶溶媒

メタノール 30 ml

反応結果

粗フルオレノン純度 98. 3重量%

転化率 99. 9%

選択率 98. 4%

粗フルオレノン収率 98. 3%

精製フルオレノン純度 99. 0%

精製フルオレノン重量 15. 6 g

精製フルオレノン収率 86. 9%

〔実施例5〕実施例1と同様の方法によって以下に示す

反応条件で行った。

【0028】反応条件

原料フルオレン 16. 62 g (純度9

8. 5重量%)

4級アンモニウム塩 トリメチルヘキサデシ

ルアンモニウムプロマイド 0. 91 g (2. 50 mm
ol)

50重量%苛性ソーダ水溶液 10 g

溶媒 トルエン 300 ml

反応時間

4 h

反応温度

25~50°C

空気量

300 ml/min

再結晶溶媒

メタノール 30 ml

反応結果

粗フルオレノン純度 98. 3重量%

転化率 99. 8%

選択率 98. 3%

粗フルオレノン収率 98. 1%

精製フルオレノン純度 98. 9%

精製フルオレノン重量 15. 5 g

精製フルオレノン収率 86. 3%

〔実施例6〕実施例1と同様の方法によって以下に示す
反応条件で行った。

【0029】反応条件

原料フルオレン 16. 62 g (純度9

8. 5重量%)

4級アンモニウム塩 30重量%トリメチル

ヘキサデシルアンモニウムハイドロオキサイドメタノ

ル溶液 5. 03 g (5. 0 mmol)

50重量%苛性ソーダ水溶液 10 g

溶媒 トルエン 300 ml

反応時間 6 h

反応温度 25~40°C

空気量 300 ml/min

再結晶溶媒 メタノール 30 ml

反応結果

粗フルオレノン純度 98. 0重量%

転化率 99. 5%

選択率 98. 3%

粗フルオレノン収率 97. 8%

精製フルオレノン純度 98. 5%

精製フルオレノン重量 15. 3 g

精製フルオレノン収率 85. 0%

〔実施例7〕実施例1と同様の方法によって以下に示す
反応条件で行った。【0030】但し、第4アンモニウム塩は、反応開始時
にまず3 gを加え、次いで2時間後に3 g、4時間後に
2 g、6時間後に2 gをそれぞれ加えて、計12 gを使
用した。また洗浄は水洗のみとした。

【0031】反応条件

原料フルオレン 332. 4 g (純度9

4. 8重量%)

4級アンモニウム塩 50重量%テトラブチ
ルアンモニウムプロマイド水溶液 12 g (18. 6 m
mol)

50重量%苛性ソーダ水溶液 50 g

溶媒 トルエン 1330 ml

反応時間 6 h

1

反応温度	25~55°C	9	* 反応条件で行った。
空気量	5000 ml/min		<u>【0034】反応条件</u>
再結晶溶媒	メタノール 330 ml		原料フルオレン 8.5重量% 4級アンモニウム塩 水溶液 4.51 g (1.35 mmol)
1			50重量%苛性ソーダ水溶液 溶媒 反応時間
<u>反応結果</u>			10 g トルエン 300 ml 4 h 25~40°C
粗フルオレノン純度	94.8重量%		空気量 再結晶溶媒 メタノール 30 ml
転化率	99.6%		<u>反応結果</u>
選択率	98.7%		粗フルオレノン純度 52.8重量%
粗フルオレノン収率	98.3%		転化率 53.5%
精製フルオレノン純度	98.6%	10	選択率 98.7%
精製フルオレノン重量	278.4 g		粗フルオレノン収率 52.8%
精製フルオレノン収率	81.1%		精製フルオレノン純度 45.9%
〔実施例8〕実施例1と同様の方法によって以下に示す反応条件で行った。			精製フルオレノン重量 11.8 g
〔0032〕但し、第4アンモニウム塩は、反応開始時にまず2 gを加え、次いで1時間後に2 g、3時間後に2 g、4時間後に2 g、5時間後に2 g、7時間後に2 gをそれぞれ加えて、計12 gを使用した。また洗浄は水洗のみとした。			精製フルオレノン収率 30.5%
〔0033〕 <u>反応条件</u>			〔比較例2〕実施例1と同様の方法によって以下に示す反応条件で行った。
原料フルオレン	332.4 g (純度90.3重量%)		<u>【0035】反応条件</u>
4級アンモニウム塩	50重量%テトラブチルアンモニウムプロマイド水溶液 12 g (18.6 mmol)		原料フルオレン 8.5重量% 4級アンモニウム塩 50重量%テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 3.98 g (1.35 mmol)
50重量%苛性ソーダ水溶液	50 g		50重量%苛性ソーダ水溶液 10 g
溶媒	トルエン 1000 ml		溶媒 トルエン 300 ml
1			反応時間 4 h 25~40°C
反応時間	9 h		空気量 200 ml/min
反応温度	25~55°C	30	再結晶溶媒 メタノール 30 ml
空気量	5000 ml/min		<u>反応結果</u>
再結晶溶媒	メタノール 330 ml		粗フルオレノン純度 91.5重量%
1			転化率 92.7%
<u>反応結果</u>			選択率 98.6%
粗フルオレノン純度	91.0重量%		粗フルオレノン収率 91.4%
転化率	99.1%		精製フルオレノン純度 92.2%
選択率	98.4%		精製フルオレノン重量 15.1 g
粗フルオレノン収率	97.6%	40	精製フルオレノン収率 78.5%
精製フルオレノン純度	98.8%		
精製フルオレノン重量	266.8 g		
精製フルオレノン収率	81.1%		
〔比較例1〕実施例1と同様の方法によって以下に示す*			

フロントページの続き

(72)発明者 沖見 克英
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 遊津 敏
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 須田 康裕
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内